

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-015478

(43)Date of publication of application : 18.01.2000

(51)Int.Cl.

B23K 35/26
C22C 13/00
H05K 3/34

(21)Application number : 10-184806

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 30.06.1998

(72)Inventor : TADAUCHI KIMIHIRO
KOMATSU IZURU
TEJIMA KOICHI

(54) SOLDERING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a tin-zinc soldering material in which a solder paste high in preservation is prepared, and a solder junction less in secular change is formed.

SOLUTION: A soldering material contains, by weight, tin, 3-21% zinc to the tin, and a small amount of substances to be added. The substances to be added include the contents of $\leq 0.05\%$ of the total amount which are selected among beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, manganese, gallium, indium, thallium, phosphor, antimony, bismuth, sulfur, selenium, tellurium, and polonium, and is solid at normal temperature and normal pressure, and higher than zinc in vapor pressure, or contents to be selected among scandium, yttrium, lanthanum, titanium, zirconium, chromium, iron cobalt, nickel, copper, silver, boron, aluminum, silicon and nitrogen.

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the pewter material which contains the zinc of 3 - 21% of the weight of a rate, and an addition component with vapor pressure are a solid-state in ordinary temperature ordinary pressure, and higher than zinc, and is characterized by containing this addition component at 0.5 or less % of the weight of a rate to the pewter material whole quantity to tin and tin.

[Claim 2] Said addition component is pewter material according to claim 1 chosen from the group which consists of beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, manganese, a gallium, an indium, a thallium, phosphorus, antimony, a bismuth, sulfur, a selenium, a tellurium, and a polonium.

[Claim 3] Pewter material according to claim 1 which contains said zinc at 7 - 13% of the weight of a rate to tin.

[Claim 4] It is the pewter material which contains tin and the addition component chosen from the group which consists of the zinc, a scandium and an yttrium, the lanthanum, the titanium, the zirconium, the chromium, the iron, the cobalt, the nickel, the copper, the silver, the boron, the aluminum, silicon, and nitrogen of 3 - 21% of the weight of a rate to tin, and is characterized by contain this addition component at 0.5 or less % of the weight of a rate to the whole quantity.

[Claim 5] Pewter material according to claim 4 which contains said zinc at 7 - 13% of the weight of a rate to tin.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the pewter material which does not contain the lead for joining the electrical and electric equipment, an electron, or a machine part. It is related with the pewter material which contains in a detail the tin and zinc of the versatility of the electrical and electric equipment or electronic parts, such as the circuit board, stainless steel, etc. which can join a high metallic material.

[0002]

[Description of the Prior Art] Soldering is the technique in which the melting point joins bodies using the comparatively low matter, it is used for many years and it is said that the origin can go back to the old Mesopotamia civilization. In present-day industry, soldering is broadly used for junction of electronic equipment, and assembly. For example, it is used for the junction for mounting electronic parts, such as a semi-conductor, a microprocessor, memory, and resistance, in a substrate etc. in the mounting substrate. The advantage of soldering is that electrical installation is formed of the conductivity of the metal contained in a pewter, and it not only fixes components to a substrate, but differs from the adhesives of an organic system in this point.

[0003] Since the pewter generally used is lower than the temperature to which it is an eutectic pewter by tin and lead, the theoretical eutectic point is 183 degrees C, and much thermosetting resin begins gasification, tin / lead eutectic pewter is used for junction of a substrate etc., and it has the features that it is not necessary to damage a printed circuit board etc. with heat. Moreover, a tin component forms a characteristic metallic-compounds layer by the interface of a copper plate, and, as for this eutectic pewter, strengthening adhesive strength of a pewter and copper more is also known.

[0004] The eutectic pewter by tin and lead equipped with such features is important in junction of the components in manufacture of electronic equipment, and assembly. thick-film formation and a conductor -- in circuit formation and detailed soldering processing like semi-conductor mounting, the screen-stencil method using the solder paste of the shape of a paste which mixed pewter powder and flux etc. is used, and the need of the pewter in the mounting technology of electronic parts is growing increasingly as the rapid spread of the personal devices represented by a personal computer, a cellular phone, the pager, etc. progresses.

[0005] The spread of electronic equipment lives a life of people rich. On the other hand, it is also a fact that the electronic equipment no longer using is discarded so much, and it is doubtful of the environmental problem by trash arising. For this reason, the manufacture approach of not using recycle use or the harmful matter of trash is advocated. From a viewpoint that especially exclusion of harmful matter prevents environmental pollution, it is desirable and development is considered to be the need also in the junction technique by the pewter.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although tin / lead eutectic pewter has the special feature that the wettability to a base material is superior to other metal mixture, when the lead contained in this

pewter reclaimed land from and disposes of the discarded electronic equipment, we are anxious about lead ion being eluted into soil by being exposed to acid rain etc. over many years. Although the technique which fixes lead is proposed since it corresponds to this, sufficient data over a long period of time are not obtained about diffusion into soil. Furthermore, according to the densification of the latest memory device, a close-up of the effect on the electronic equipment by lead is taken, and reexamination is needed also from the field of the correspondence to the high density assembly in a semiconductor device to leaden use.

[0007] From such a situation, the junction technique using the pewter which does not contain lead is needed. However, since neither the pewter which replaced lead with other metals, nor the pewter by the combination of another metal becomes so sufficient that it is used so much as a general-purpose product thing about the property needed for pewters, such as wettability, soldering temperature, material strength, and economical efficiency, it is extent it is expected that the use which did not yet result in spread but was limited to the specific application is.

[0008] Since the equipment of a screen-stencil method and the facility using a solder paste have permeated the manufacture site in junction and assembly of the electrical and electric equipment and electronic parts in the present condition, utilization of the solder paste of the pewter which does not contain lead is called for. However, now, most unleaded solder pastes are not put [that utilization of the solder paste in the pewter of complicated 3 yuan or more systems, such as tin / silver / bismuth pewter, is only tried slightly, and] in practical use. It is mentioned that the solder paste which has the shelf life of this reason satisfied with one is not obtained. Furthermore, there are also problems, such as aging of the pewter after junction, i.e., change of a mechanical characteristic etc.

[0009]

[Means for Solving the Problem] Then, in order that this invention persons may solve the environmental problem by the lead in trash As a result of repeating research wholeheartedly about soldering using the pewter by the high metal of the versatility which does not contain lead, by carrying out minute amount addition of the specific third component It came to complete a header and the pewter material of this invention for the ability of improvement in the stability of the tin-zinc pewter at the time of preparing to a solder paste, and aging of the tin-zinc pewter after junction to be controlled.

[0010] The pewter material of this invention is [in / to tin and tin / the zinc and ordinary temperature ordinary pressure of 3 - 21% of the weight of a rate] a solid-state, an addition component with vapor pressure higher than zinc is contained, and this addition component is contained at 0.5 or less % of the weight of a rate to the pewter material whole quantity.

[0011] The above-mentioned addition component is chosen from the group which consists of beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, manganese, a gallium, an indium, a thallium, phosphorus, antimony, a bismuth, sulfur, a selenium, a tellurium, and a polonium.

[0012] The above-mentioned zinc is contained at 7 - 13% of the weight of a rate to tin.

[0013] Moreover, the pewter material of this invention contains tin and the addition component chosen from the group which consists of the zinc, a scandium and an yttrium, the lanthanum, the titanium, the zirconium, the chromium, the iron, the cobalt, the nickel, the copper, the silver, the boron, the aluminum, silicon, and nitrogen of 3 - 21% of the weight of a rate to tin, and this addition component is contained at 0.5 or less % of the weight of a rate to the pewter material whole quantity.

[0014] The above-mentioned zinc is contained at 7 - 13% of the weight of a rate to tin.

[0015] the above-mentioned pewter material -- substantial -- tin-zinc -- duality -- the ratio of an eutectic presentation -- tin and zinc -- containing -- a content oxygen density -- 1000 ppm It is the following.

[0016] A solder paste is prepared from the above-mentioned pewter material and flux, and flux contains the dissolution or the component which decomposes or returns, and a binder for a metallic oxide.

[0017]

[Embodiment of the Invention] It is obtained when a solder paste mixes the pewter powder which granulated the pewter which carried out heating fusion and prepared two or more sorts of metals, and the flux prepared separately, and junction is formed with the pewter which evaporated or disassembled and flux fused by applying and carrying out a reflow (heating) to the member to solder. Chemically, the role

of flux has the reoxidation prevention in a reflow process in removal and the defecation list of the natural oxidation film on a pewter powder front face and the front face of a member to solder, and has the role which carries out temporary immobilization of the members mechanically soldered to the completion of junction. Therefore, fundamentally, the dissolution, or the component and binder (binder) component which decomposes or returns turns into an indispensable component of flux in a metallic oxide.

[0018] Since tin and zinc are the high metals of versatility, a tin-zinc pewter is an economical very advantageous cementing material, but since a problem is in shelf life when it prepares to a solder paste, improvement in the stability of a tin-zinc pewter is required. If the solder paste of a tin-zinc pewter is prepared in a detail using the flux used for the conventional tin / lead pewter, compared with the case of tin / lead pewter, the viscosity of a solder paste will rise rapidly, it will harden mostly in about one month after preparation, and it will become difficult to use it. That is, the shelf life of a solder paste is low. As this cause, oxidation of the pewter by a small amount of oxygen currently mixed in a reaction and association with a pewter component and the organic component of flux, a solvent, etc. can be considered. Since the thin film which zinc condensed is formed in a front face in case the fused pewter solidifies, the reactant high zinc of a pewter particle front face tends to react with flux, and a tin-zinc pewter is considered that the stability of a solder paste is low.

[0019] Moreover, progress of time amount sees the phenomenon in which the property of a pewter changes, also about the pewter after a reflow. It is thought that this is because an internal condition changes with natural aging etc., for example, a fall, embrittlement, etc. of the elongation of a pewter take place. It is also required to decrease aging of the pewter after such junction.

[0020] In this invention, improvement in the shelf life of the prepared solder paste and control of aging of the pewter after junction are aimed at by adding a little addition component to a tin-zinc pewter.

[0021] In order to raise the shelf life of a solder paste, a solid-state component with vapor pressure higher than zinc is used as an addition component (it is also henceforth called the 1st addition component). Specifically, beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, manganese, a gallium, an indium, a thallium, phosphorus, antimony, a bismuth, sulfur, a selenium, a tellurium, a polonium, etc. are mentioned. If these addition components are added to a tin-zinc pewter, it will be thought that the stability of a pewter and the shelf life of an addition component of SORUDAPESUTO increase when it is easy to exude on the front face of a melting pewter when a pewter is fused, and the outside of the zinc condensed on the front face is covered, or it comes to coexist with zinc and the reaction of reactant high zinc and flux is delayed. Although the effectiveness of improving the shelf life of the solder paste by addition of the 1st addition component is clear at about 0.1 % of the weight, and effectiveness will also increase if an addition is increased, if it adds so much, the melting temperature of pewter material becomes low superfluously, and a low melting point phase will be formed. Furthermore, since it separates from the property of a tin-zinc pewter, also in order to be the good pewter material which harnessed the advantage of a tin-zinc pewter, it is good to make [of the pewter material whole quantity] the loadings of an addition component into 0.5 or less % of the weight preferably 1 or less % of the weight. Moreover, the fatigue strength in the thermo-cycle trial of pewter material etc. also falls by the superfluous addition component. Since it is an advantage that, as for a tin-zinc pewter, the melting point can set up soldering temperature low in an eutectic presentation, tin and zinc are blended at a rate near an eutectic presentation, and a suitable pewter will be obtained, if the addition component of the above 1st is added so that it may become 0.5 or less % of the weight of the whole quantity.

[0022] As an addition component (it is also hereafter called the 2nd addition component) which controls aging of the tin-zinc pewter after junction, a scandium, an yttrium, a lanthanum, titanium, a zirconium, chromium, iron, cobalt, nickel, copper, silver, boron, aluminum, silicon, and nitrogen are used. These are considered to control change of the mechanical characteristic by organization change with time by becoming a nucleus, micrifying crystal grain and controlling internal crystal growth, in case a pewter solidifies by forming tin or zinc, and a compound etc. If the amount of an addition component is little, it will distribute in [whole] a tin-zinc pewter and an addition component will act effective in detailed-izing of an organization. if it exists so much, since the property of a pewter will be mutated with growth

of a different-species phase etc., in order that [however,] the loadings of the 2nd addition component may acquire effectiveness, without spoiling the property of a tin-zinc pewter -- the pewter material whole quantity -- it takes preferably for 0.5 or less % of the weight 1 or less % of the weight.

[0023] A property almost comparable as a tin-zinc eutectic presentation (tin: zinc =91:9 (weight ratio)) is demonstrated, and above-mentioned pewter material can bring soldering temperature or reflow temperature close to eutectic-point temperature, when the zincky rate to tin blends so that it may become 7 - 13 % of the weight preferably three to 21% of the weight. The amount of content oxygen of the pewter material from which preparation of pewter material, especially melting and a mixed process are acquired since melting temperature will rise rapidly and wettability, reinforcement, etc. will fall extremely if pewter material oxidizes is 1000 ppm. It is desirable to carry out preventing oxidation using non-oxidizing atmospheres, such as nitrogen, so that it may become the following.

[0024] The prepared pewter material is processed into a line pewter or pewter powder using the usual formula if needed. Pewter powder serves as a solder paste by mixing with flux. If needed, flux blends various matter and is constituted in order to make a chemical operation and a mechanical work discover efficiently. Generally, the principal component which constitutes flux is resin which covers pewter powder and the front face of a member to solder, and has denaturation rosin, rosin ester, etc. which the rosin system resin (turpentine) which uses an abietic acid etc. as a principal component is used, for example, are obtained from gum rosin, wood rosin, tall rosin, and these. Rosin system resin also bears a chemical operation of flux. Thermoplastic synthetic resin, such as polyester resin and acrylic resin, is also used. A solder paste is prepared by selecting suitably the solvent for making such a resinous principle dissolve and mix the CHIKISO agent for holding an auxiliary activator, printing nature as a paste, etc. which assist an operation of the activator for compensating a chemical operation of the clarification force of resin etc. and raising the junction nature of a pewter and an activator, and these etc., and adding. An amine compound etc. is added, in order to add an organic acid, to adjust pH for giving gloss to a pewter, to prevent sagging and to form a pewter ball. Organic acids, such as a halide acid salt of amine compounds, such as amine compounds, such as monoethanolamine, a stearyl amine, and a diphenylamine, ethylamine, propylamine, diethylamine, and an aniline, a citric acid, a lactic acid, an adipic acid, and stearin acid, etc. are one of those are generally used well. In this invention, such a component generally used can be combined suitably if needed, flux can be prepared, it mixes with pewter powder, and a solder paste is obtained. Shelf life of the solder paste by the pewter material which blended the 1st addition component of this invention improves, and offer of the solder paste which can be saved one to three months or more of it is also attained.

[0025] After using and applying techniques, such as a screen-stencil method, on the member which solders the solder paste prepared as mentioned above, make the member to join counter, it is made to contact, and a reflow is performed. In a reflow process, by heating in temperature of about 100-170 degrees C, above-mentioned flux activates the front face of pewter powder, and pewter powder and a member front face contact. Then, pewter powder fuses by heating to the reflow temperature which a pewter fuses. By cooling after this, a metal member is joined with a pewter. If it is desirable above 200 degrees C that it is 10 or less seconds at 30 or less seconds and 240 degrees C as for the time amount heated to reflow temperature and heating is continued beyond the need, oxidation of a pewter will tend to advance. Although a reflow can also be carried out in an atmospheric-air ambient atmosphere, it is desirable to carry out by the non-oxidizing atmosphere. In a reflow in a non-oxidizing atmosphere, since the piece of the tin-zinc alloy in a melting condition or low viscosity is maintained by antioxidizing of pewter powder, it can respond also to formation of precise junction like junction of a high density mounting board.

[0026] The solder plague of this invention is applicable also about junction of members, such as not only the metal member of single kinds, such as copper, silver, gold, nickel, aluminum, and SUS stainless steel, but an alloy, compound metal material, etc. Moreover, it can respond also to a minute soldered joint enough, and can respond to the soldered joint of the member line breadth and whose line spacing are about 0.3mm in the metal member of the shape of a thin line which has narrow spacing. Therefore, it can be used for mounting of a substrate, or the soldered joint for junction of various electric electronic

parts. The radiator of the cable connector used for connection of the electrical circuit of the current carrying part of the IC package and CPU which are used in the semi-conductor field, the hard disk built in a personal computer, and a liquid crystal panel, an IC card, a personal computer, and a printer as an example of electric electronic parts, the optical connector used for the cable for a communication link, and an automobile etc. is mentioned. Although the mounting gestalt of a substrate has an one side surface mount, a double-sided surface mount, an element placement with a double-sided surface mount lead, an element placement with an one side surface mount lead, read through mounting, etc., also in any, the jointing material for corrugated fibreboard of this invention can be used. Moreover, as mounting components, the ceramic condenser as a passive component, an inductor, a jumper, a transistor, diode, an aluminium electrolytic condenser, tantalum semipermanent resistance, a trimer, a coil, etc. are mentioned, and IC, SI, etc. are the examples of representation as active parts. As a package configuration, the high density chip repeat SOIC, SOP, QIP, QFP, PLCC, LCC, SOJ, MSP and BGA, FC-BGA, CSP, PLC and MCM, OE-MCM, and two or more chips is mentioned.

[0027] According to the quality of the material of the member to join, a precoat may be beforehand given to a member and a presentation and the precoat approach of a precoat can be chosen suitably.

[0028] In a reflow process, if a reducing atmosphere is used, it is still more effective. As a reducing atmosphere, the ambient atmosphere which carried out optimum dose content of the gaseous substance which has reducibility is mentioned to inert gas, such as nitrogen, and acid steams, such as alcoholic steams, such as a hydrogen; methanol steam, an ethanol steam, and a propanol steam, formic acid, and an acetic acid, etc. are mentioned to the gaseous substance which has reducibility.

[0029] Even if it passes through the tin-zinc pewter using the 2nd addition component from the cooling solidification after a reflow for a long time, there is little systematic change, and the good soldered joint section of elongation is obtained.

[0030] As mentioned above, if the solder paste of this invention is used, the components by the high tin-zinc system pewter of the versatility which does not contain lead are joinable using the equipment for a solder paste and the facility which are used in the assembly production process of the present electrical and electric equipment and electronic assembly.

[0031]

[Example] Hereafter, an example explains this invention to a detail.

[0032] (Example 1) 100 ppm of oxygen densities In the following nitrogen-gas-atmosphere mind, the tin 91.0 weight section of 99.98% of purity, the zinc 8.5 weight section of 99.99% of purity, and the magnesium 0.5 weight section of 99.97% of purity were supplied to the melting basin, heating fusion was carried out, and it was made homogeneity. Pewter powder was prepared by making this emit intermittently through a nozzle with a diameter of 50 micrometers, forming a drop, and carrying out cooling solidification in nitrogen-gas-atmosphere mind. This was classified and the pewter powder whose grain size is about 10-50 micrometers was obtained.

[0033] On the other hand, it cooled, after heating mixing the polymerization rosin (turpentine) 46 weight section, the solvent (principal component: terpeneol) 44.5 weight section, the hydrogenated-castor-oil (CHIKISO agent) 8 weight section, the activator (principal component: diphenylguanidine hydrobromate) 0.9 weight section, the palmitic-acid 0.3 weight section, and the ethylamine hydrochloride 0.3 weight section, and the flux of homogeneity was prepared. Stirring mixing of this flux 10 weight section and the above-mentioned pewter powder 90 weight section was carried out in nitrogen-gas-atmosphere mind, and the solder paste was obtained.

[0034] When it took out after saving this solder paste all over a refrigerator (5 degrees C) for 60 days, and viscosity was measured, it stopped at 5% of increment from early viscosity, and was in the condition usable enough.

[0035] Furthermore, when IC components on a 5mmx0.5mm copper pad were soldered on the following reflow conditions using this solder paste, the pewter fused at the reflow temperature of 200-205 degrees C. When the following thermo-cycle trials were carried out about the soldering part immediately after cooling, the problem did not have after 1000 cycle progress in any way.

[0036] [Reflow conditions]

Reflow time amount: 6 minutes, preheating temperature: 150 degree C, maximum-heating-temperature: 228 degree C, furnace atmosphere: nitrogen supply, 500 ppm [a thermo-cycle trial] of oxygen densities

temperature requirement: -- number of -50 degrees C - +150 degree-C cycles: -- 1000 cycle [0037]

(Example 2) When it took out after having replaced with magnesium, having repeated the same actuation as an example 1, preparing the solder paste except having used calcium of 99.97% of purity and saving all over a refrigerator similarly for 60 days, viscosity stopped at 5% of increment from early viscosity, and was in the sufficiently usable condition.

[0038] (Example 3) When it took out after having replaced with magnesium, having repeated the same actuation as an example 1, preparing the solder paste except having used barium of 99.97% of purity and saving all over a refrigerator similarly for 60 days, viscosity stopped at 5% of increment from early viscosity, and was in the sufficiently usable condition.

[0039] (Example 4) When it took out after having replaced with magnesium, having repeated the same actuation as an example 1, preparing the solder paste except having used manganese of 99.97% of purity and saving all over a refrigerator similarly for 60 days, viscosity stopped at 5% of increment from early viscosity, and was in the sufficiently usable condition.

[0040] (Example 5) When it took out after having replaced with magnesium, having repeated the same actuation as an example 1, preparing the solder paste except having used the indium of 99.97% of purity and saving all over a refrigerator similarly for 60 days, viscosity stopped at 5% of increment from early viscosity, and was in the sufficiently usable condition.

[0041] (Example 6) When it took out after having replaced with magnesium, having repeated the same actuation as an example 1, preparing the solder paste except having used the phosphorus of 99.97% of purity and saving all over a refrigerator similarly for 60 days, viscosity stopped at 5% of increment from early viscosity, and was in the sufficiently usable condition.

[0042] (Example 7) When it took out after having replaced with magnesium, having repeated the same actuation as an example 1, preparing the solder paste except having used sulfur of 99.99% of purity and saving all over a refrigerator similarly for 60 days, viscosity stopped at 5% of increment from early viscosity, and was in the sufficiently usable condition.

[0043] (Example 8) When it took out after having replaced with magnesium, having repeated the same actuation as an example 1, preparing the solder paste except having used the bismuth of 99.97% of purity and saving all over a refrigerator similarly for 60 days, viscosity stopped at 5% of increment from early viscosity, and was in the sufficiently usable condition.

[0044] (Example 1 of a comparison) 100 ppm of oxygen densities In the following nitrogen-gas-atmosphere mind, supply the tin 91.0 weight section of 99.98% of purity, and the zinc 9.0 weight section of 99.99% of purity to a melting basin, and heating fusion is carried out. This part is supplied to a mold, and it cools, and is JIS. When two pieces of 140mmx18mmx3mm pieces of a pewter according to 13B test piece of Z2201 were created and the elongation of the piece of a pewter immediately after creation. and of ten days after was measured, they were 52.2% and 46.2%.

[0045] Using the remainder of melt, the solder paste was prepared like the example 1, the copper pad was joined by solder like the example 1 using this part, and other parts were similarly saved all over the refrigerator on the 45th.

[0046] When it joined by solder, and the pewter fused in the phase where reflow temperature is 199 degrees C and the thermo-cycle trial of a soldering part was carried out on condition that the example 1 after cooling, it was satisfactory in any way.

[0047] Moreover, when the solder paste after saving in a refrigerator was taken out, it had hardened and was not able to print by predetermined thickness from a metal mask.

[0048] (Example 2 of a comparison) When it took out after having repeated the same actuation as an example 1, preparing the solder paste except having changed the amount of the 90.5 weight sections and magnesium into the 1.0 weight section for the amount of the used tin and saving all over a refrigerator similarly for 60 days, viscosity stopped at 5% of increment from early viscosity, and was in the usable condition.

[0049] Furthermore, when junction by soldering of a copper member was tried using this solder paste, the pewter fused in the phase where reflow temperature is 200-208 degrees C. When the thermo-cycle trial of a soldering part was carried out on condition that the example 1 immediately after cooling, the defect was found at 3% of a rate after 1000 cycle termination.

[0050] (Example 9) 100 ppm of oxygen densities In the following nitrogen-gas-atmosphere mind, the tin 91.0 weight section of 99.98% of purity, the zinc 8.5 weight section of 99.99% of purity, and the aluminum 0.5 weight section of 99.97% of purity were supplied to the melting basin, heating fusion was carried out, and it was made homogeneity. A part of this melt is supplied to a mold, and it cools, and is JIS. When two pieces of 140mmx18mmx3mm pieces of a pewter according to 13B test piece of Z2201 were created and the elongation of the piece of a pewter immediately after creation and of ten days after was measured, it was immediately after creation and was 53.5% after 53.5% and ten days.

[0051] When the solder paste was prepared like the example 1 using the remainder of melt, the copper pad was joined and the thermo-cycle trial was carried out on the same conditions as an example 1, it was satisfactory in any way.

[0052] (Example 10) Except having replaced with aluminum and having used titanium of 99.97% of purity, when the piece of a pewter was created by the same actuation as an example 9 and the elongation immediately after creation and of ten days after was measured respectively, it was immediately after creation and was 53.8% after 53.8% and ten days.

[0053] (Example 11) Except having replaced with aluminum and having used silicon of 99.97% of purity, when the piece of a pewter was created by the same actuation as an example 9 and the elongation immediately after creation and of ten days after was measured respectively, it was immediately after creation and was 54.5% after 54.5% and ten days.

[0054] (Example 12) Except having replaced with aluminum and having used the yttrium of 99.97% of purity, when the same actuation as an example 9 was repeated, the piece of a pewter was created and the elongation immediately after creation and of ten days after was measured respectively, it was immediately after creation and was 54.0% after 54.0% and ten days.

[0055]

[Effect of the Invention] According to this invention, the shelf life of a solder paste which the tin-zinc pewter using a little addition component added flux, and was prepared is improved. Moreover, aging, such as the mechanical characteristic of the soldered joint after junction, can be controlled. Therefore, the problem of lead effective [very] and contained in trash for utilization of the tin-zinc pewter which does not contain lead, is solvable. Therefore, this invention is very useful on industry and an environmental cure.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-15478

(P2000-15478A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 2 3 K 35/26	3 1 0	B 2 3 K 35/26	3 1 0 A 5 E 3 1 9
C 2 2 C 13/00		C 2 2 C 13/00	
H 0 5 K 3/34	5 1 2	H 0 5 K 3/34	5 1 2 C

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-184806

(22) 出願日 平成10年6月30日 (1998.6.30)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 忠内 仁弘

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 小松 出

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100083806

弁理士 三好 秀和 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハンダ材

(57) 【要約】

【課題】 保存性が高いソルダーペーストが調製され経時変化の少ないハンダ接合が形成される錫-亜鉛系ハンダ材を提供する。

【解決手段】 ハンダ材は、錫と、錫に対して3~18重量%の割合の亜鉛と、少量の添加成分を含有する。添加成分は、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、ガリウム、インジウム、タリウム、燐、アンチモン、ビスマス、硫黄、セレン、テルル及びポロニウムから選択される常温常圧において固体で亜鉛より蒸気圧が高い成分、又は、スカンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、ホウ素、アルミニウム、珪素及び窒素から選択される成分で、全量の0.5重量%以下の割合で含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 錫と、錫に対して3～21重量%の割合の亜鉛と、常温常圧において固体であり亜鉛より蒸気圧が高い添加成分とを含有し、該添加成分はハンダ材全量に対して0.5重量%以下の割合で含まれることを特徴とするハンダ材。

【請求項2】 前記添加成分は、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、ガリウム、インジウム、タリウム、燐、アンチモン、ビスマス、硫黄、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選択される請求項1記載のハンダ材。

【請求項3】 前記亜鉛を錫に対して7～13重量%の割合で含有する請求項1記載のハンダ材。

【請求項4】 錫と、錫に対して3～21重量%の割合の亜鉛と、スカンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、ホウ素、アルミニウム、珪素及び窒素からなる群より選択される添加成分とを含有し、該添加成分は全量に対して0.5重量%以下の割合で含まれることを特徴とするハンダ材。

【請求項5】 前記亜鉛を錫に対して7～13重量%の割合で含有する請求項4記載のハンダ材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気、電子又は機械部品を接合するための鉛を含有しないハンダ材に関する。詳細には、回路基板等の電気又は電子部品やステンレス等の汎用性の高い金属材料の接合が可能な錫及び亜鉛を含有するハンダ材に関する。

【0002】

【従来の技術】ハンダ付けは、融点が比較的低い物質を用いて物体同士を接合する技術であり、古くから用いられ、その起源は古代メソポタミア文明に遡ることができると言われている。現代の産業において、ハンダ付けは電子機器の接合、組立に幅広く使用されている。例えば、実装基板においては、半導体、マイクロプロセッサ、メモリー、抵抗などの電子部品を基板に実装するための接合等に用いられている。ハンダ付けの長所は、部品を基板に固定するだけでなく、ハンダに含まれる金属の導電性により電氣的接続が形成されることであり、この点において有機系の接着剤と異なる。

【0003】一般的に用いられるハンダは、錫と鉛とによる共晶ハンダで、その理論共晶点が183℃であり、多くの熱硬化性樹脂がガス化を始める温度よりも低いため、錫／鉛共晶ハンダは、基板等の接合に用いられ、プリント基板などを熱によって損傷なくして済むという特長を有している。また、この共晶ハンダは、錫成分が銅板の界面で特有の金属化合物層を形成し、ハンダと銅の接着力をより強固にすることも知られている。

【0004】このような特長を備えた錫と鉛による共晶

ハンダは、電子機器の製造における部品の接合、組立において重要なものである。厚膜形成、導体回路形成及び半導体実装のような微細なハンダ付け処理においては、ハンダ粉末とフラックスとを混合したペースト状のソルダーペーストを用いたスクリーン印刷方式等が用いられ、パーソナルコンピューター、携帯電話やページャーなどに代表されるパーソナル機器の急激な普及が進むにつれ、電子部品の実装技術におけるハンダの需要は益々増大している。

【0005】電子機器の普及は、人々の生活を豊かにしている。しかし、その反面、使用しなくなった電子機器が多量に廃棄されていることも事実であり、廃棄物による環境問題が生じることが危ぶまれている。このため、廃棄物のリサイクル使用や有害な物質を用いない製造方法が提唱されている。特に、有害物質の排除は、環境汚染を未然に防ぐという観点から望ましく、ハンダによる接合技術においても開発が必要と考えられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】錫／鉛共晶ハンダは、母材に対する濡れ性が他の金属混合物よりも優れているという特質を有するが、このハンダに含まれる鉛は、廃棄された電子機器を埋め立て処分した場合、長年に渡って酸性雨などに晒されることにより鉛イオンが土壌中へ溶出することが懸念されている。これに対応するために、鉛を固定化する技術が提案されているが、土中への拡散について長期にわたる十分なデータは得られていない。さらに、最近のメモリ素子の高密度化に従い、鉛による電子機器への影響がクローズアップされており、半導体装置における高密度実装への対応の面からも鉛の使用に対して見直しが必要となっている。

【0007】このような状況から、鉛を含まないハンダを用いた接合技術が必要とされている。ところが、鉛を他の金属に代えたハンダや別の金属の組合せによるハンダは、濡れ性、ハンダ付け温度、材料強度、経済性等のハンダに必要なとされる性質に関して、汎用製品として多量に用いられる程に十分なものとならないため、未だ普及に至っておらず、特定の用途に限定した使用が期待される程度である。

【0008】現状における電気・電子部品の接合・組立においては、ソルダーペーストを用いるスクリーン印刷方式の装置や設備が製造現場に浸透しているため、鉛を含まないハンダのソルダーペーストの実用化が求められている。しかし、現在のところ、錫／銀／ビスマスハンダ等の三元以上の複雑な系のハンダにおけるソルダーペーストの実用化が僅かに試みられているのみで、無鉛ソルダーペーストは殆ど実用化されていない。この理由の1つに満足な保存性を有するソルダーペーストが得られないことが挙げられる。更に、接合後のハンダの経時変化、つまり機械特性の変化等の問題もある。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、廃棄物中の鉛による環境問題を解決するために、鉛を含有しない汎用性の高い金属によるハンダを用いたハンダ付けについて鋭意研究を重ねた結果、特定の第三成分を微量添加することにより、ソルダーペーストに調製した場合の錫-亜鉛ハンダの安定性の向上や、接合後の錫-亜鉛ハンダの経時変化を抑制が可能であることを見出し、本発明のハンダ材を完成するに至った。

【0010】本発明のハンダ材は、錫と、錫に対して3～21重量%の割合の亜鉛と、常温常圧において固体であり亜鉛より蒸気圧が高い添加成分とを含有し、該添加成分はハンダ材全量に対して0.5重量%以下の割合で含まれる。

【0011】上記添加成分は、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガ、ガリウム、インジウム、タリウム、燐、アンチモン、ヒスマス、硫黄、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選択される。

【0012】上記亜鉛を錫に対して7～13重量%の割合で含有する。

【0013】又、本発明のハンダ材は、錫と、錫に対して3～21重量%の割合の亜鉛と、スカンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、ホウ素、アルミニウム、珪素及び窒素からなる群より選択される添加成分とを含有し、該添加成分はハンダ材全量に対して0.5重量%以下の割合で含まれる。

【0014】上記亜鉛を錫に対して7～13重量%の割合で含有する。

【0015】上記ハンダ材は、実質的に錫-亜鉛二元共晶組成の比率で錫及び亜鉛を含有し、含有酸素濃度が1000ppm以下である。

【0016】上記ハンダ材とフラックスとからソルダーペーストが調製され、フラックスは、金属酸化物を溶解又は分解あるいは還元する成分と、バインダーとを含有する。

【0017】

【発明の実施の形態】ソルダーペーストは、複数種の金属を加熱溶解して調製したハンダを粒状化したハンダ粉末と、別途調製されたフラックスとを混合することによって得られ、ハンダ付けする部材に塗布してリフロー（加熱）することにより、フラックスが気化又は分解し、溶解したハンダによって接合が形成される。フラックスの役割は、化学的にはハンダ粉末表面及びハンダ付けする部材表面の自然酸化膜の除去及び清浄化並びにリフロー工程中の再酸化防止があり、機械的には接合完了までの間ハンダ付けする部材どうしを仮固定する役割がある。従って、基本的には、金属酸化物を溶解又は分解あるいは還元する成分とバインダー（粘結剤）成分とがフラックスの必須成分となる。

【0018】錫及び亜鉛は汎用性の高い金属であるので、錫-亜鉛ハンダは経済的に非常に有利な接合材料であるが、ソルダーペーストに調製した場合、保存性に問題があるので、錫-亜鉛ハンダの安定性の向上が必要である。詳細には、従来の錫/鉛ハンダに用いられるフラックスを用いて錫-亜鉛ハンダのソルダーペーストを調製すると、錫/鉛ハンダの場合に比べて急激にソルダーペーストの粘度が上昇し、調製後約1カ月にはほぼ硬化して使用困難となる。つまり、ソルダーペーストの保存性が低い。この原因としては、ハンダ成分とフラックスの有機成分との反応・結合、溶剤等に混入している少量の酸素によるハンダの酸化などが考えられる。錫-亜鉛ハンダは、溶解したハンダが固化する際に表面に亜鉛が濃縮した薄膜が形成されるため、ハンダ粒子表面の反応性の高い亜鉛がフラックスと反応し易く、ソルダーペーストの安定性が低いと考えられる。

【0019】又、リフロー後のハンダについても、時間が経過するとハンダの特性が変化するという現象がみられる。これは、常温時効等により内部の状態が変化的ることによって考えられ、例えば、ハンダの伸びの低下や脆化等が起こる。このような接合後のハンダの経時変化を減少させることも必要である。

【0020】本発明では、少量の添加成分を錫-亜鉛ハンダに添加することにより、調製したソルダーペーストの保存性の向上や接合後のハンダの経時変化の抑制を図る。

【0021】ソルダーペーストの保存性を向上させるためには、添加成分（以後、第1の添加成分とも称する）として、亜鉛より蒸気圧の高い固体成分が用いられる。具体的には、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガ、ガリウム、インジウム、タリウム、燐、アンチモン、ヒスマス、硫黄、セレン、テルル、ポロニウム等が挙げられる。これらの添加成分を錫-亜鉛ハンダに添加すると、添加成分は、ハンダを溶解した際に溶解ハンダの表面に浸出し易く、表面に濃縮した亜鉛の外側を覆ったり亜鉛と共存するようになり、反応性の高い亜鉛とフラックスとの反応が遅延することによりハンダの安定性及びソルダーペーストの保存性が増すと考えられる。第1の添加成分の添加によるソルダーペーストの保存性を向上する効果は0.1重量%程度で明らかであり、添加量を増加すれば効果も増大するが、多量に添加すればハンダ材の溶解温度が過剰に低くなり低融点相が形成されたりすることになる。更に、錫-亜鉛ハンダの性質から離れるので、錫-亜鉛ハンダの長所を活かした良好なハンダ材であるためにも、添加成分の配合量はハンダ材全量の1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下とするのがよい。又、過剰の添加成分によりハンダ材のヒートサイクル試験等における疲労強度も低下する。錫-亜鉛ハンダは、共晶組成において融点が低くハンダ付け温度を低く設定できるこ

とが利点であるので、共晶組成付近の割合で錫及び亜鉛を配合し、全量の0.5重量%以下となるように上記第1の添加成分を添加すれば好適なハンダが得られる。

【0022】接合後の錫-亜鉛ハンダの経時変化を抑制する添加成分（以下、第2の添加成分とも称する）としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、ホウ素、アルミニウム、珪素及び窒素が用いられる。これらは、錫又は亜鉛と化合物を形成するなどにより、ハンダが固化する際に核となり結晶粒を微小化して内部の結晶成長を抑制することにより、経時的な組織変化による機械特性の変化を抑制すると考えられる。添加成分の量が少量であれば、添加成分は錫-亜鉛ハンダ中全体に分散して組織の微細化に有効に作用する。しかし、多量に存在すると、異種相の成長等によりハンダの性質を変異させてしまうので、第2の添加成分の配合量は、錫-亜鉛ハンダの性質を損なわずに効果を得るためにハンダ材全量の1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下とする。

【0023】上述のハンダ材は、錫に対する亜鉛の割合が3~21重量%、好ましくは7~13重量%となるように配合することにより、錫-亜鉛共晶組成（錫：亜鉛=91：9（重量比））とほぼ同程度の性質が発揮され、ハンダ付け温度又はリフロー温度を共晶点温度に近づけることができる。ハンダ材が酸化すると溶融温度が急激に上昇し濡れ性や強度等も極端に低下するので、ハンダ材の調製、特に溶融・混合工程は、得られるハンダ材の含有酸素量が1000ppm以下となるように窒素などの非酸化性雰囲気を用いて酸化を防止しながら行うことが好ましい。

【0024】調製したハンダ材は、必要に応じて、通常の処方を用いて線ハンダやハンダ粉末に加工する。ハンダ粉末は、フラックスと混合することによりソルダーペーストとなる。フラックスは、化学的作用及び機械的作用を効率よく発現させるべく必要に応じて種々の物質を配合して構成される。一般的に、フラックスを構成する主成分は、ハンダ粉末及びハンダ付けする部材の表面を被覆する樹脂で、一般に、アビエチン酸などを主成分とするロジン系樹脂（松脂）が用いられ、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トルロジン及びこれらから得られる変性ロジン、ロジンエステル等がある。ロジン系樹脂はフラックスの化学的な作用も担う。ポリエステル樹脂やアクリル樹脂などの熱可塑性合成樹脂も用いられる。このような樹脂成分に、樹脂の清浄力等の化学的作用を補いハンダの接合性を向上させるための活性剤、活性剤の作用を補助する補助活性剤、ペーストとしての印刷性などを保持するためのチキソ剤、これらを溶解、混合させるための溶剤等を適宜取捨選択して添加することによりソルダーペーストが調製される。ハンダに光沢を付与するには有機酸が添加され、pHを調整してダレを

防止するためやハンダボールを形成するためにはアミン化合物等が添加される。一般的によく用いられるものとして、例えば、モノエタノールアミン、ステアリルアミン、ジフェニルアミン等のアミン化合物、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、アニリン等のようなアミン化合物のハロゲン化水素酸塩、クエン酸、乳酸、アジピン酸、ステアリン酸等の有機酸などがある。本発明においては、このような一般的に用いられる成分を必要に応じて適宜組み合わせてフラックスを調製することができ、ハンダ粉末と混合してソルダーペーストが得られる。本発明の第1の添加成分を配合したハンダ材によるソルダーペーストは、保存性が向上し、1~3カ月以上保存できるソルダーペーストの提供も可能となる。

【0025】上述のように調製したソルダーペーストをハンダ付けする部材上にスクリーン印刷方式等の技術を用いて塗布した後に、接合する部材を対向させて接触させ、リフローを行う。リフロー工程において、100~170℃程度の温度に加熱することによって上述のフラックスがハンダ粉末の表面を活性化し、ハンダ粉末と部材表面とが接触する。続いてハンダが溶融するリフロー温度に加熱することによりハンダ粉末が溶融する。この後冷却することにより、金属部材はハンダによって接合される。リフロー温度に加熱する時間は200℃以上で30秒以下、240℃では10秒以下であることが好ましく、必要以上に加熱を続けるとハンダの酸化が進行し易い。リフローは大気雰囲気中で行うことも可能であるが、非酸化性雰囲気で行うのが望ましい。非酸化性雰囲気でのリフローでは、ハンダ粉末の酸化防止により溶融状態での錫-亜鉛合金の切れああるいは低粘性が維持されるので、高密度実装基板の接合のような緻密な接合の形成にも対応できる。

【0026】本発明のソルダーペーストは、銅、銀、金、ニッケル、アルミニウム、SUSステンレス鋼等の単種の金属部材だけでなく、合金材及び複合金属材等の部材の接合についても適用可能である。又、精細なハンダ接合にも十分対応でき、狭い間隔を有する細線状の金属部材では、線幅及び線間隔が0.3mm程度の部材のハンダ接合に対応できる。従って、基板の実装や各種電気電子部品の接合のためのハンダ接合に使用することができる。電気電子部品の例としては、半導体分野で用いられるICパッケージ、CPUの導電部、パーソナルコンピュータに内蔵されるハードディスク、液晶パネルの電気回路、ICカード、パーソナルコンピュータやプリンタの接続に用いられるケーブルコネクタ、通信用ケーブルに用いられる光コネクタ、自動車のラジエータ等が挙げられる。基板の実装形態には、片面表面実装、両面表面実装、両面表面実装リード付き部品搭載、片面表面実装リード付き部品搭載、リードスルー実装等があるが、いずれにおいても本発明の接合材を使用することができ

る。又、実装部品としては、受動部品としてのセラミックコンデンサ、インダクタ、ジャンパ、トランジスタ、ダイオード、アルミ電解コンデンサ、タンタル半固定抵抗、トリマー、コイル等が挙げられ、能動部品としては、IC、SI等が代表例である。パッケージ形状としては、SOIC、SOP、QIP、QFP、PLCC、LCC、SOJ、MSP、BGA、FC-BGA、CSP、PLC、MCM、OE-MCM及び複数チップを重ねる高密度チップ等が挙げられる。

【0027】接合する部材の材質に応じて、部材に予めブリコートを施してもよく、ブリコートの組成やブリコート方法を適宜選択することができる。

【0028】リフロー工程において、還元性雰囲気を用いると更に効果的である。還元性雰囲気としては、窒素等の不活性ガスに還元性を有するガス状物質を適量含有した雰囲気が挙げられ、還元性を有するガス状物質には、水素；メタノール蒸気、エタノール蒸気、プロパノール蒸気等のアルコール蒸気、蟻酸、酢酸等の酸蒸気などが挙げられる。

【0029】第2の添加成分を用いた錫-亜鉛ハンダは、リフロー後の冷却固化から長時間経ても組織的变化が少なく、伸びのよいハンダ接合部が得られる。

【0030】上述のように、本発明の solder パーストを用いると、現状の電気・電子組立品の組立製造工程において用いられている solder パースト用の装置及び設備を利用して、鉛を含有しない汎用性の高い錫-亜鉛系ハンダによる部品の接合が行える。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

【0032】（実施例1）酸素濃度100ppm以下の窒素雰囲気中で、純度99.98%の錫91.0重量部、純度99.99%の亜鉛8.5重量部及び純度99.97%のマグネシウム0.5重量部を溶融槽に投入し、加熱溶融して均一にした。これを、直径50μmのノズルを通して断続的に放出させて液滴を形成し、窒素雰囲気中で冷却固化させることにより、ハンダ粉末を調製した。これを分級して粒径が約10~50μmのハンダ粉末を得た。

【0033】他方、重合ロジン（松脂）46重量部、溶剤（主成分：テルピネオール）44.5重量部、硬化ヒマシ油（チキソ剤）8重量部、活性剤（主成分：ジフェニルグアニジン臭化水素酸塩）0.9重量部、パルミチン酸0.3重量部及びエチルアミン塩酸塩0.3重量部を混合しながら加熱した後に冷却して均質のフラックスを調製した。このフラックス10重量部と前述のハンダ粉末90重量部とを窒素雰囲気中で攪拌混合して solder パーストを得た。

【0034】この solder パーストを冷蔵庫中（5℃）で60日保存した後に取り出して粘度を測定したとこ

ろ、初期の粘度から5%の増加に留まり十分に使用可能な状態であった。

【0035】更に、この solder パーストを用いて5mm×0.5mmの銅製パッド上でのIC部品のハンダ付けを下記のリフロー条件で行ったところ、リフロー温度200~205℃でハンダが溶融した。冷却直後にハンダ付け部位について下記のようなヒートサイクル試験を実施したところ、1000サイクル経過後も何等問題はなかった。

【0036】[リフロー条件]

リフロー時間：6分、

予備加熱温度：150℃、

最高加熱温度：228℃、

炉内雰囲気：窒素供給、酸素濃度500ppm

[ヒートサイクル試験]

温度範囲：-50℃~+150℃

サイクル数：1000サイクル

【0037】（実施例2）マグネシウムに代えて、純度99.97%のカルシウムを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返して solder パーストを調製し、同様に冷蔵庫中で60日保存した後に取り出したところ、粘度は初期の粘度から5%の増加に留まり、十分使用可能な状態であった。

【0038】（実施例3）マグネシウムに代えて、純度99.97%のバリウムを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返して solder パーストを調製し、同様に冷蔵庫中で60日保存した後に取り出したところ、粘度は初期の粘度から5%の増加に留まり、十分使用可能な状態であった。

30 【0039】（実施例4）マグネシウムに代えて、純度99.97%のマンガンを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返して solder パーストを調製し、同様に冷蔵庫中で60日保存した後に取り出したところ、粘度は初期の粘度から5%の増加に留まり、十分使用可能な状態であった。

【0040】（実施例5）マグネシウムに代えて、純度99.97%のインジウムを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返して solder パーストを調製し、同様に冷蔵庫中で60日保存した後に取り出したところ、粘度は初期の粘度から5%の増加に留まり、十分使用可能な状態であった。

【0041】（実施例6）マグネシウムに代えて、純度99.97%の燐を用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返して solder パーストを調製し、同様に冷蔵庫中で60日保存した後に取り出したところ、粘度は初期の粘度から5%の増加に留まり、十分使用可能な状態であった。

【0042】（実施例7）マグネシウムに代えて、純度99.99%の硫黄を用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返して solder パーストを調製し、同様に

冷蔵庫中で60日保存した後に取り出したところ、粘度は初期の粘度から5%の増加に留まり、十分使用可能な状態であった。

【0043】(実施例8) マグネシウムに代えて、純度99.97%のビスマスを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返して solderペーストを調製し、同様に冷蔵庫中で60日保存した後に取り出したところ、粘度は初期の粘度から5%の増加に留まり、十分使用可能な状態であった。

【0044】(比較例1) 酸素濃度100ppm以下の窒素雰囲気中で、純度99.98%の錫91.0重量部及び純度99.99%の亜鉛9.0重量部を溶融槽に投入し加熱溶融して、この一部を型に投入し冷却して、JIS Z2201の13B試験片に準じた140mm×18mm×3mmのハンダ片を2片作成し、作成直後及び10日後のハンダ片の伸びを測定したところ、52.2%及び46.2%であった。

【0045】溶融物の残りをを用いて、実施例1と同様に solderペーストを調製し、この一部を用いて実施例1と同様に銅製パッドのハンダ接合を行い、他の部分は同様に冷蔵庫中で45日保存した。

【0046】ハンダ接合を行った際に、リフロー温度が199℃の段階でハンダが溶融し、冷却後にハンダ付け部位のヒートサイクル試験を実施例1の条件で実施したところ、何等問題はなかった。

【0047】又、冷蔵庫で保存した後の solderペーストを取り出したところ、硬化しており、メタルマスクから所定の厚みで印刷することができなかった。

【0048】(比較例2) 用いた錫の量を90.5重量部、マグネシウムの量を1.0重量部に変更したこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返して solderペーストを調製し、同様に冷蔵庫中で60日保存した後に取り出したところ、粘度は初期の粘度から5%の増加に留まり、使用可能な状態であった。

【0049】更に、この solderペーストを用いて銅製部材のハンダ付けによる接合を試みたところ、リフロー温度が200~208℃の段階でハンダが溶融した。冷却直後にハンダ付け部位のヒートサイクル試験を実施例1の条件で実施したところ、1000サイクル終了後に*

* 3%の割合で不良が見つかった。

【0050】(実施例9) 酸素濃度100ppm以下の窒素雰囲気中で、純度99.98%の錫91.0重量部、純度99.99%の亜鉛8.5重量部及び純度99.97%のアルミニウム0.5重量部を溶融槽に投入し、加熱溶融して均一にした。この溶融物の一部を型に投入し冷却して、JIS Z2201の13B試験片に準じた140mm×18mm×3mmのハンダ片を2片作成し、作成直後及び10日後のハンダ片の伸びを測定したところ、作成直後で53.5%、10日後で53.5%であった。

【0051】溶融物の残りをを用いて実施例1と同様に solderペーストを調製し、銅製パッドの接合を行って、ヒートサイクル試験を実施例1と同じ条件で実施したところ、何等問題はなかった。

【0052】(実施例10) アルミニウムに代えて、純度99.97%のチタンを用いたこと以外は実施例9と同様の操作によりハンダ片を作成し、作成直後及び10日後の伸びを各々測定したところ、作成直後で53.8%、10日後で53.8%であった。

【0053】(実施例11) アルミニウムに代えて、純度99.97%の珪素を用いたこと以外は実施例9と同様の操作によりハンダ片を作成し、作成直後及び10日後の伸びを各々測定したところ、作成直後で54.5%、10日後で54.5%であった。

【0054】(実施例12) アルミニウムに代えて、純度99.97%のイットリウムを用いたこと以外は実施例9と同様の操作を繰り返してハンダ片を作成し、作成直後及び10日後の伸びを各々測定したところ、作成直後で54.0%、10日後で54.0%であった。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、少量の添加成分を用いた錫-亜鉛ハンダは、フラックスを加えて調製した solderペーストの保存性が改善される。又、接合後のハンダ接合の機械特性等の経時変化を抑制することができ、従って、鉛を含まない錫-亜鉛ハンダの実用化によって極めて有効で、廃棄物に含まれる鉛の問題を解決可能である。故に、本発明は産業上及び環境対策上極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 手島 光一

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

Fターム(参考) 5E319 BB01